

Requested document:

[JP7201749 click here to view the pdf document](#)**FORMATION METHOD FOR THIN FILM**

Patent Number:

Publication date: 1995-08-04

Inventor(s): KOBAYASHI NAOAKI; URATA KAZUO; IWASAKI NAOYUKI

Applicant(s): APPLIED MATERIALS INC

Requested Patent: ☐ [JP7201749](#)

Application Number: JP19930338044 19931228

Priority Number(s): JP19930338044 19931228

IPC Classification: H01L21/205; C23C16/50; H01L21/31

EC Classification:

Equivalents: JP2837087B2

Abstract

PURPOSE: To provide a preprocessing method and a method for forming a nitride film which copes with the high density and high reliability of a device. **CONSTITUTION:** Deposits in a reaction chamber 1 and a reaction container 2 which contains a semiconductor substrate are etched with radicals in a plasma, generated by applying electric power from a high-frequency source 8 to a gas system containing NF₃. Plasma is generated by applying the electric power from the high-frequency power source 8 to a reducing gas system containing NH₃, to reduce and remove remaining fluorine components. Then by utilizing raw material gases SiH₄, NH₃, and N₂ a nitride film is formed by a plasma CVD method, and the nitride film is irradiated with active seeds from N₂O in a plasma generated by applying the electric power from the high-frequency power source 8 to a gas system containing N₂O to make its surface smooth by sputtering. Further, N₂O and radicals act to neutralize the electric charges accumulated in the semiconductor and a base where it is mounted, so there is no damage and contributes to the improvement in transistor characteristics.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-201749

(43) 公開日 平成7年(1995)8月4日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/205

C 2 3 C 16/50

H 0 1 L 21/31

H 0 1 L 21/31

C

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平5-338044

(22) 出願日

平成5年(1993)12月28日

(71) 出願人 390040660

アプライド マテリアルズ インコーポレ
イテッド

APPLIED MATERIALS, I
NCORPORATED

アメリカ合衆国 カリフォルニア州
95054 サンタ クララ パウアーズ ア
ベニュー 3050

(72) 発明者 小林 直昭

千葉県成田市新泉14-3 野毛平工業団地内
アプライド マテリアルズ ジャパン
株式会社内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 芳樹 (外4名)

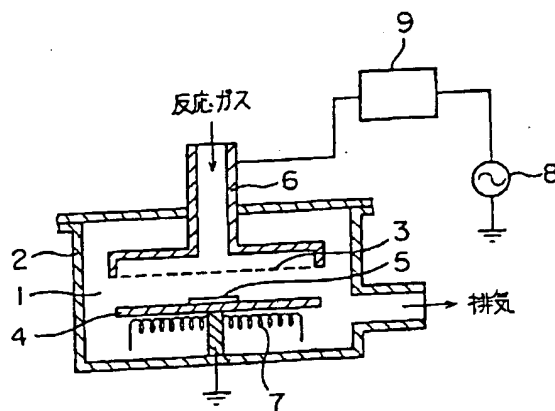
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法

(57) 【要約】

【目的】 デバイスの高密度化、高信頼化に対応し得る窒化膜の形成前処理方法および薄膜形成方法を提供する。

【構成】 半導体基板5を収容する反応室1および反応容器2内部の堆積物に、NF₃を含むガス系に高周波電源8からの電力を印加して生じるプラズマ中のラジカルによりエッチングさせ、NH₃を含むガス系に高周波電源8を印加してプラズマを発生させ残留するフッ素成分を除去する。続いて、SiH₄/NH₃/N₂系の原料ガスを使用することにより、プラズマCVD法にて窒化膜を形成し、N₂Oを含むガス系に高周波電源8を印加して発生するプラズマ中のN₂Oからの活性種を窒化膜に照射し、その表面をスパッタリングして滑らかにする。また、N₂Oおよびそのラジカルは、半導体およびその載置された支持台に蓄積された電荷を中和する働きがあるのでダメージがなく、トランジスタ特性の向上に寄与する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板を収容する反応容器内において、原料ガスに高い周波数を有する第1の電力を印加し、発生するプラズマ中の反応生成物を基板に堆積し薄膜を形成するステップと、窒素酸化物を含むガスに高い周波数を有する第2の電力を印加し、発生するプラズマ中の活性種を前記基板および薄膜に照射するステップとを備える薄膜形成方法。

【請求項2】 基板を収容する反応容器内において、フッ素化合物を含む反応性ガスに高い周波数を有する第1の電力を印加し、発生するプラズマ中の活性種により内部をクリーニングするステップと、窒素化合物を含む還元ガスに高い周波数を有する第2の電力を印加し、発生するプラズマ中の活性種により前記反応容器内の残留フッ素成分を除去するステップと、原料ガスに高い周波数を有する第3の電力を印加し、発生するプラズマ中の反応生成物を基板に堆積し薄膜を形成するステップと、窒素酸化物を含むガスに高い周波数を有する第4の電力を印加し、発生するプラズマ中の活性種を前記基板および薄膜に照射するステップとを備える薄膜形成方法。

【請求項3】 前記窒素酸化物が N_2 、 O_2 である請求項1又は2記載の薄膜形成方法。

【請求項4】 前記フッ素化合物が NF_3 、 CF_4 、および C_2F_6 から選ばれた少なくとも一種の化合物を含む請求項2又は3記載の薄膜形成方法。

【請求項5】 前記窒素化合物が NH_3 である請求項2、3又は4のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

【請求項6】 前記原料ガスが SiH_4 、 NH_3 、および N_2 から選ばれた少なくとも一種のガスを含む請求項1～5のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体基板等の試料面に薄膜を形成するプラズマ励起化学気相成長(Plasma Enhanced CVD)法を利用した薄膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、半導体基板等の試料面に薄膜を形成するためには、反応容器内に導入した原料ガスに高周波を印加してプラズマを発生させ、原料ガスを活性化させることにより化学反応を促進し、生成した反応生成物を試料面に堆積させるプラズマ励起化学気相成長

(以下、PECVDという)法が、広く利用されている。

【0003】特に、 Al または Al 合金からなる配線間の層間絶縁膜あるいは配線保護膜(パッシベーション膜)に使用される窒化膜(SiN 膜)は、配線素材の性質(低融点であるため $500^{\circ}C$ 以上の高温処理をすることはできない)に基づき比較的低温での形成が要求される。この点において、PECVD法はエネルギーの高いプラズマ状態で化学反応を起こすので、 $700^{\circ}C$ 以上の形成温度が要求される高温熱CVD法と比較すると、例え

ば $450^{\circ}C$ 以下といった大幅な低温化によるプロセスの表現が可能となる。したがってPECVD法は、層間絶縁膜あるいはパッシベーション膜としての薄膜形成を可能にし、デバイスの信頼性向上に寄与している。

【0004】PECVD装置には、平行平板電極型、誘導コイル型、マイクロ波放電型等があり、それぞれバッチ処理式、連続処理式、枚葉式等が開発されている。近年においては、プロセス安定性、パーティクル(汚染粒子)対策等の見地から平行平板電極型の枚葉式の装置が主流となりつつある。また、デバイス集積度の向上により、サブミクロン・スケールに対応したプロセスの開発が望まれ、またこれに伴って、薄膜表面の凹凸が次に形成される薄膜の被覆性に及ぼす影響により、デバイスの信頼性・歩留まりの低下を招くのでこの発生防止も重要な課題である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年、更なる大規模集積回路(LSI)の高集積化の実現要求に伴い、PECVD法においてもサブミクロン・スケールでの微細化形成技術の開発が極めて重要になってきた。層間絶縁膜あるいは配線保護膜として使用される窒化膜は、デバイスの高集積化の実現要求により薄膜化が進み、耐湿性面を考えると更に緻密な膜質が要求されている。

【0006】一方、PECVD法により形成される窒化膜は、従来より SiH_4 、および NH_3 を含む原料ガス系に高周波電力を印加し、プラズマ化させることにより形成される。所望膜厚の形成後、高周波電力の印加および原料ガスの供給を順に停止する。この際、一時的に Si 成分に富んだ反応生成物が高い成膜レートで形成され、これが基板に堆積し表面凹凸が大きい異常成長膜を形成する。窒化膜が層間絶縁膜として使用される態様においては、この表面凹凸が大きくなると、その後形成される Al または Al 合金等の配線薄膜の被覆性を悪化させ、リソグラフィ法による配線パターンの形成を困難にするばかりでなく、配線の断線あるいは配線間のショートを引き起こしてデバイスの歩留まりを低下させるといった問題点があった。また、窒化膜がパッシベーション膜として使用される態様においても、大きい表面凹凸によって正常な膜厚が確保されないため耐湿性・信頼性に問題点があった。

【0007】また、この窒化膜の成膜終了後に基板を反応室の外部へ搬出する際、プラズマ放電のために基板およびこの基板が載置されるサセプタ等に電荷が蓄積され、静電吸着を起こす場合が想定される。これにより、パーティクル等の吸着および膜中の帯電電荷によるトランジスタ特性の信頼性の点からも問題があった。

【0008】本発明は、このような従来のPECVD法の問題点を鑑みてなされたものであり、その目的は、デバイスの更なる高集積化・高信頼性に対応し得る薄膜形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の薄膜形成方法によれば、前述の目的は、基板を収容する反応容器内において、原料ガスに高い周波数を有する第1の電力を印加し、発生するプラズマ中の反応生成物を基板に堆積し薄膜を形成するステップと、窒素酸化物を含むガスに高い周波数を有する第2の電力を印加し、発生するプラズマ中の活性種を基板および薄膜に照射するステップとを備えることにより達成される。あるいは、基板を収容する反応容器内において、フッ素化合物を含む反応性ガスに高い周波数を有する第1の電力を印加し、発生するプラズマ中の活性種により内部をクリーニングするステップと、窒素化合物を含む還元ガスに高い周波数を有する第2の電力を印加し、発生するプラズマ中の活性種により反応容器内の残留フッ素成分を除去するステップと、原料ガスに高い周波数を有する第3の電力を印加し、発生するプラズマ中の反応生成物を基板に堆積し薄膜を形成するステップと、窒素酸化物を含むガスに高い周波数を有する第4の電力を印加し、発生するプラズマ中の活性種を基板および薄膜に照射するステップとを備えることにより達成される。

【0010】

【作用】本発明者の知見によれば、PECVD法により形成される窒化膜は450℃以下の低温にて形成可能であるので、700℃以上の熱処理が必要な熱窒化膜は適さない層間絶縁膜あるいはパッシベーション膜にも使用可能となった。しかしながら、従来技術のPECVD法により形成される窒化膜は、その表面の凹凸が大きく、次に形成される配線薄膜の被覆性が悪化し、配線の断線あるいは配線ショートが発生を防止できなかった。

【0011】これに対して、本発明の第1の薄膜形成方法によれば、形成するステップは、プラズマ中の原料ガスの活性種同士の化学反応により得られる反応生成物を基板に堆積することにより薄膜を形成し、照射するステップは、プラズマ中の窒素酸化物の活性種を基板および薄膜に照射する。したがって、窒素酸化物により発生したスパッタ性の強い活性種が、薄膜の表面凹凸をスパッタリングして滑らかにするので、次に形成される薄膜がAlまたはAl合金等の配線材料であっても断線あるいは配線ショートを生じない、あるいは次にパッシベーション膜が形成されても表面凹凸により部分的に薄くならないので耐湿性に悪影響を及ぼすことはない。しかも、窒素酸化物の活性種は、基板およびその基板を載置する支持台に蓄積された電荷を中和するので、パーティクル等の吸着を防止し、かつ膜中の帯電電荷によるトランジスタ特性劣化を防止する。したがって、本発明の第1の薄膜形成方法によれば、デバイスの高集積化に対応した、表面が滑らかで平坦化に優れた薄膜を提供し得るとともにデバイス特性の信頼性向上に大きく寄与し得る。

【0012】また、本発明者の知見によれば、窒化膜を

形成するPECVD法において、反応室の内部にある電極等の治具ないし内壁に形成される堆積物を除去するには、フッ素化合物を用いたプラズマクリーニングが有効であるが、このフッ素化合物クリーニングを実施した後、堆積物が除去された表面においてF原子を介した結合により残留してしまい、次のステップで形成される薄膜中にはフッ素成分が含有され、窒化膜自体の膜質が低下してしまうのは防止できなかった。

【0013】そこで、本発明の第2の薄膜形成方法によれば、クリーニングステップが、フッ素化合物の活性種を反応容器の内部に形成された堆積物に作用させることにより化学エッチングし、還元ステップが、窒素化合物の活性種を残留フッ素成分に作用させることによりフッ素成分との結合を水素結合との結合に還元し、これを除去する。続いて前述の第1の薄膜形成方法を続け、成膜ステップおよび照射ステップへと進行する。したがって、フッ素化合物の活性種による堆積物のクリーニング後に、窒素化合物の活性種をこの残留するフッ素成分あるいはフッ素結合に対して作用させることにより、フッ素成分を含有した反応生成物として除去し、反応室の内部にある電極、治具等の部品または反応室の内壁の表面を活性化することができる。したがって、フッ素化合物クリーニング後の成膜初期におけるフッ素成分を含有した(Si-F-N結合を有する)窒化膜の形成を抑制し、さらに成膜終了後に窒素酸化物の活性種を照射するステップが該成膜を平坦化するので成膜初期から終了までの全域にわたって均一な膜質を有するとともに成膜表面もきめの細かい緻密な窒化膜を提供し得る。しかも、窒素酸化物の活性種により、基板およびその基板を載置する支持台間に蓄積される電荷が中和されるので静電吸着が発生しない。したがって、本発明の第2の薄膜形成方法によれば、デバイスの高集積化に対応して緻密な膜質を有し、表面が滑らかで平坦化に優れた薄膜を提供できるとともにデバイス特性の信頼性向上に大きく寄与し得る。

【0014】以下に本発明を詳細に説明する。

【0015】本発明において「窒素酸化物」としては、N原子およびO原子を含む化合物であって、常温(25℃)で気体が好ましい。具体的には、N₂、O₂、NOまたはNO₂が好ましく用いられる。これらの中でも、成膜の表面凹凸を平坦化する点および蓄積電荷を中和する点から、N₂、O₂が好ましい。

【0016】本発明において「フッ素化合物」としては、F原子を含む化合物であって、常温で気体が好ましい。具体的には、CF₄、C₂F₆、またはNF₃が好ましく用いられる。これらの中でも、反応室内の堆積物を化学エッチングする点から、NF₃が好ましい。

【0017】本発明において「窒素化合物」としては、N原子を含みO原子を含まない化合物であって、常温で気体が好ましい。具体的には、NH₃、またはN₂が好ま

しく用いられる。これらの中でも、反応室内部に残留するフッ素成分を除去する点から、 NH_3 が好ましい。

【0018】本発明の方法により形成される窒化膜の厚さは、通常、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0019】本発明に使用する反応性ガスは、上記した NF_3 、等のフッ素化合物を少なくとも含むものであるが、必要に応じて、 N_2 、 O_2 等の窒素酸化物または O_2 を含んでもよい。

【0020】また、本発明に使用する「還元ガス」とは、 $\text{Si}-\text{F}$ 結合を $\text{Si}-\text{H}$ 結合に変換できる還元性気体をいい、上記した NH_3 、等の窒素化合物以外に、 SiH_4 、 N_2 、 H_2 等を含んでもよい。

【0021】さらに、本発明に使用する原料ガスは、 SiH_4 と、 NH_3 および N_2 から選ばれた少なくとも一種類からなるガスを含むのが好ましい。

【0022】上記「窒素化合物」は、必要に応じて、上記キャリアガスとして用いることも可能である。原料ガスがこの窒素化合物を含む態様においては、プラズマ放電の安定により膜厚の均一性を更に向上させることが可能となる。

【0023】本発明においては、上記した以外の反応条件としては、例えば、以下のような条件を好ましく使用することができる。

【0024】本発明の薄膜形成方法に使用可能な反応装置については、基板を収容する反応容器と、フッ素化合物等の反応性ガス、窒素化合物等の還元ガスおよびシラン等の原料ガスをこの反応容器に導入可能な導入系と、これらのガスに高い周波数を印加する電極とを有する反応装置である限り特に制限されないが、例えば、図1に模式断面図として示されるようなPECVD装置が好ましく用いられる。

【0025】以下に、このPECVD装置の概略構成を図1に基いて説明する。図1を参照して、外気から密封された反応室1を実現するための反応容器2内に対向電極3、4が収容されている。一方の電極4は、アース電位に保持されるとともに、対向面に薄膜形成用の半導体基板5が載置され、他方の電極3にはプラズマ発生用の高周波発振源8から出力された高周波電力がインピーダンスマッチング回路9を介して印加されるようになっている。また、電極3の上側から反応室1へ配管6を介して反応ガスが導入されるとともに、反応容器2の排気口から排気する構造となっている。また、電極4側には温度制御用のヒータ7が設けられている。

【0026】

【実施例】以下、図面と共に本発明の好適な実施例について詳細に説明する。

【0027】図1に示した構成のPECVD装置において、本発明の薄膜形成方法により、反応容器内をクリーニングするステップのクリーニングプロセス、残留フッ

素成分を除去するステップの還元プロセス、形成するステップの成膜プロセスおよび照射するステップの後処理プロセスを順次に行った。

【0028】実施例1

実施例1のプロセスフローチャート図2に示し、各プロセスの内容について以下に説明する。

【0029】（クリーニングプロセス）反応室1内に、 NF_3 、ないし NF_3 、 N_2 、 O_2 系の反応性ガスを導入し、これに高周波発振源8から高い周波数を有する第1の電力を印加し、プラズマ放電エネルギーにより活性化させて、化学的に活性の強い原子または分子のラジカル（活性種）とし、これらの活性な粒子を反応室1の内部に形成された堆積物に化学作用させて化学エッチングをし、減圧・除去を行った。以下に、好ましいプロセス条件を示す。

【0030】

圧力 : $0.5 \sim 3.0$ [Torr]
 高い周波数 : 13.56 [MHz]
 第1の電力 : $500 \sim 1200$ [W]
 電極間距離 : $180 \sim 999$ [Mils]
 NF_3 : $100 \sim 1000$ [SCCM]
 N_2 , O_2 : $100 \sim 1000$ [SCCM]
 処理時間 : $50 \sim 150$ [秒]

ここで上記クリーニングプロセスの主ガスである NF_3 の代わりに、 CF_4 、および C_2F_6 のいずれか一方が好ましく用いられ、この流量は NF_3 と同程度が好ましくは用いられる。

【0031】また、 N_2 、 O_2 を添加することにより、 N_2 、 O_2 から保たれる活性種がこの堆積物を物理的にエッチングする作用をもたらし、化学作用と物理作用とが相乗してより効果的にエッチングが進むのでクリーニングプロセス時間の短縮可能となる。

【0032】（還元プロセス）続いて、上記の反応性ガスおよび反応生成物を減圧・除去し、反応容器2の外壁においてハロゲンランプにて予め $25 \sim 400^\circ\text{C}$ に加熱された半導体基板5を反応容器2内の決められた場所に載置し、 NH_3 、 N_2 系の還元ガスを導入した。これに高周波発振源8から高い周波数を有する第2の電力を印加し、プラズマ放電エネルギーにより活性化された粒子であるラジカルを、反応室1の内部に残留するフッ素成分に作用させて反応生成物とし、減圧・除去を行った。以下に、このプロセス条件を示す。

【0033】

圧力 : $1.0 \sim 6.5$ [Torr]
 高い周波数 : 13.56 [MHz]
 第2の電力 : $100 \sim 800$ [W]
 基板温度 : $300 \sim 400$ [$^\circ\text{C}$]
 電極間距離 : $180 \sim 600$ [Mils]
 NH_3 : $50 \sim 1500$ [SCCM]
 N_2 : $500 \sim 2000$ [SCCM]

処理時間 : 5~60〔秒〕

ここで上記の還元ガスとしては、NH₃、一種類のみが好ましくは用いられる。また、N₂の好ましい量の添加により還元プロセスのプラズマ安定性をもたらす。

【0034】(成膜プロセス)さらに、上記の還元ガスおよび反応生成物を減圧・除去し、基板を載置したまま、SiH₄、/NH₃、/N₂系の原料ガスを導入した。これに高周波発振源8から高い周波数を有する第3の電力を印加し、プラズマ放電エネルギーにより活性化させて、化学結合を分解し、原子または分子のラジカルとする。これらの活性な粒子間による反応生成物を半導体基板5の表面に堆積し、窒化膜を形成させながら減圧・除去を行った。以下にこのプロセス条件を示す。

【0035】

圧力 : 3.0~6.5〔Torr〕

高い周波数 : 13.56〔MHz〕

第3の電力 : 100~800〔W〕

基板温度 : 300~400〔℃〕

電極間距離 : 180~600〔Mils〕

SiH₄ : 50~300〔SCCM〕

NH₃ : 50~300〔SCCM〕

N₂ : 500~5000〔SCCM〕

処理時間 : 10~100〔秒〕

(後処理プロセス)次に、N₂OないしN₂O/O₂系の後処理ガスを導入し、これに高周波発振源8から高い周波数を有する第4の電力を印加し、プラズマ放電エネルギーにより活性化させて、化学的に活性の強い原子または分子のラジカルとし、これらの活性な粒子を半導体基板5およびその支持台に照射する。N₂Oから生じるラジカルは、スパッタ性を有するので形成された薄膜の表面凹凸をスパッタリングすることにより滑らかにする。また、照射されるN₂Oおよびそのラジカルは、前述のプロセスにより蓄積された半導体基板およびその支持台の電荷を中和する。したがって、従来、反応室より搬出する際に静電吸着のせいで支持台から基板が離れない、あるいは離れても位置ずれ又は基板が割れるといった問題は生じない。以下に、好ましいプロセス条件を示す。

【0036】

圧力 : 0.5~5.0〔Torr〕

高い周波数 : 13.56〔MHz〕

第4の電力 : 50~500〔W〕

基板温度 : 300~400〔℃〕

電極間距離 : 180~999〔Mils〕

N₂O : 100~1000〔SCCM〕

処理時間 : 1~15〔秒〕

この条件により得られた窒化膜の成膜速度は0.2~1.0μm/minで、屈折率は1.9~2.2であった。

【0037】実施例2

実施例2のプロセスフローチャートを図3に示し、各ブ

ロセスの内容について以下に説明する。

【0038】(クリーニングプロセス)反応室1内に、NF₃、ないしNF₃/N₂O系の反応性ガスを導入し、これに高周波発振源8から高い周波数を有する第1の電力を印加し、プラズマ放電エネルギーにより活性化させて、化学的に活性の強い原子または分子のラジカル(活性種)とし、これらの活性な粒子を反応室1の内部に形成された堆積物に化学作用させて化学エッチングをし、減圧・除去を行った。以下に、好ましいプロセス条件を示す。

【0039】

圧力 : 0.5~3.0〔Torr〕

高い周波数 : 13.56〔MHz〕

第1の電力 : 500~1200〔W〕

電極間距離 : 180~999〔Mils〕

NF₃ : 100~1000〔SCCM〕

N₂O : 100~1000〔SCCM〕

処理時間 : 50~150〔秒〕

ここで上記のNF₃の代わりに、CF₄、およびC₂F₆のいずれか一方が好ましく用いられ、この流量はNF₃と同程度が好ましくは用いられる。

【0040】N₂Oを添加することにより得られる効果は、実施例1の場合と同等である。

【0041】(第1の還元プロセス)続いて、上記の反応性ガスおよび反応生成物を減圧・除去し、NH₃/N₂O系の還元ガスを導入した。これに高周波発振源8から高い周波数を有する第2の電力を印加し、プラズマ放電エネルギーにより活性化された粒子であるラジカルを、反応室1の内部に残留するフッ素成分に作用させて反応生成物とし、真空引きにより除去を行った。ここで上記NH₃/N₂O系の還元ガスの代わりに、NH₃、ないしSiH₄/N₂/NH₃系のガスが好ましく用いられる。以下に、このプロセス条件を示す。

【0042】

圧力 : 1.0~6.5〔Torr〕

高い周波数 : 13.56〔MHz〕

第2の電力 : 100~800〔W〕

基板温度 : 300~400〔℃〕

電極間距離 : 180~600〔Mils〕

SiH₄ : 50~300〔SCCM〕

NH₃ : 50~1500〔SCCM〕

N₂ : 500~2000〔SCCM〕

処理時間 : 5~15〔秒〕

SiH₄を含んだ還元ガスの態様においては、前述のクリーニングプロセスによる残留フッ素成分がプラズマ化することにより得られるSiH₃・、SiH₂・等の活性種と結合してSi-F-Nなる結合を有する反応生成物を形成し、これを堆積させないように減圧コントロールすることにより、反応室の外部に除去することができ、したがって、NH₃による還元効果に加えて相乗効

果をもたらす。

【0043】(第2の還元プロセス)さらに、上記の還元ガスおよび反応生成物を減圧・除去し、反応容器2の外部においてハロゲンランプにて予め25~400℃に加熱された半導体基板5を反応容器2内の決められた場所に載置し、 NH_3 、ないし NH_3/N_2 系の還元ガスを導入した。これに高周波発振源8から高い周波数を有する第3の電力を印加し、プラズマ放電エネルギーにより活性化された粒子であるラジカルを、反応室1の内部に残留するフッ素成分に作用させて反応生成物とし、減圧・除去を行った。以下に、このプロセス条件を示す。

【0044】

圧力 : 1.0~6.5 [Torr]
 高い周波数 : 13.56 [MHz]
 第3の電力 : 100~800 [W]
 基板温度 : 300~400 [°C]
 電極間距離 : 180~600 [Mils]
 NH_3 : 50~1500 [SCCM]
 N_2 : 500~2000 [SCCM]
 処理時間 : 5~60 [秒]

これにより、半導体基板5の表面も均一に活性化され、次の成膜プロセスにおいて形成される窒化膜が均一に形成される好ましい傾向が得られる。

【0045】(成膜プロセス)さらに、上記の還元ガスおよび反応生成物を減圧・除去し、半導体基板5を載置したまま、 SiH_4 、 NH_3 、 N_2 系の原料ガスを導入した。これに高周波発振源8から高い周波数を有する第3の電力を印加し、プラズマ放電エネルギーにより活性化させて、化学結合を分解し、原子または分子のラジカルとする。これらの活性な粒子間による反応生成物を半導体基板5の表面に堆積させ窒化膜を形成させながら減圧・除去した。以下に、このプロセス条件を示す。

【0046】

圧力 : 3.0~6.5 [Torr]
 高い周波数 : 13.56 [MHz]
 第3の電力 : 100~800 [W]
 基板温度 : 300~400 [°C]
 電極間距離 : 180~600 [Mils]
 SiH_4 : 50~300 [SCCM]
 NH_3 : 50~300 [SCCM]
 N_2 : 500~5000 [SCCM]
 処理時間 : 10~100 [秒]

(後処理プロセス)次に、 N_2 、 O ないし N_2/O 系の後処理ガスを導入し、これに高周波発振源8から高い周波数を有する第4の電力を印加し、プラズマ放電エネルギーにより活性化させて、化学的に活性の強い原子または分子のラジカルとし、これらの活性な粒子を基板およ

びその支持台に照射する。 N_2 、 O から生じるラジカルは、スパッタ性を有するので形成された薄膜の表面凹凸をスパッタリングすることにより滑らかにする。また、照射される N_2 、 O およびそのラジカルは、前述のプロセスにより蓄積された半導体基板5およびその支持台の電荷を中和する。したがって、従来、反応室より搬出する際に静電吸着のせいで支持台から基板が離れない、あるいは離れても位置ずれ又は基板が割れるといった問題は生じない。以下に、好ましいプロセス条件を示す。

10 【0047】

圧力 : 0.5~5.0 [Torr]
 高い周波数 : 13.56 [MHz]
 第4の電力 : 50~500 [W]
 基板温度 : 300~400 [°C]
 電極間距離 : 180~999 [Mils]
 N_2 、 O : 100~1000 [SCCM]
 処理時間 : 1~15 [秒]

この条件により得られた窒化膜の成膜速度は0.2~1.0 $\mu\text{m}/\text{min}$ で、屈折率は1.9~2.2であった。

20 【0048】フッ素化合物ラジカルにより、クリーニングされた反応容器2および反応室1内の堆積物は除去され、これらの内に残留したフッ素成分は NH_3 ラジカル作用により水素と還元されるので、反応容器2および反応室1内の部品表面は活性化される。したがって、半導体基板5に窒化膜を形成するプロセス時のパーティクル(汚染粒子)発生が抑制され、かつ安定した成膜レートおよびその分布が実現される。しかも形成するプロセスの初期にフッ素成分を含んだ窒化膜が形成されないの

30 【0049】比較例

ここで、本発明の薄膜形成方法における N_2 、 O 含有ガスのプラズマによる後処理プロセスにより基板に蓄積される電荷が、どの程度まで低減されるかをC-V測定による V_{fb} 値の変化により調べた(表1)。

【0050】表1: トランジスタによる電圧測定例

【0051】

【表1】

	半導体基板測定箇所	
	中心	周辺
*N ₂ O含有ガスの プラズマ処理無し。	-9.41V	-3.11V
*N ₂ O含有ガスの プラズマ処理有。	-4.02V	-2.77V

【0052】これによれば、後処理プロセスが無い場合には、半導体基板の中心およびその周辺で、Vfb値がそれぞれ-9.41[V]、-3.11[V]であったものが、後処理プロセスが有る場合には、それぞれ-4.02[V]、-2.77[V]と、大幅に減少し、面内の分布も小さく均一になった。

【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の薄膜形成方法によれば、形成するステップは、反応生成物を基板に堆積することにより薄膜を形成し、照射するステップは、窒素酸化物の活性種を基板および薄膜に照射する。したがって、窒素酸化物により発生したスパッタ性の強い活性種が、薄膜の表面凹凸をスパッタリングして平坦化するので、次に形成される薄膜がAlまたはAl合金等の配線材料であっても断線あるいは配線ショートを生じない、あるいは次にパッシベーション膜が形成されても表面凹凸により部分的に薄くならないので耐湿性に悪影響を及ぼすことはない。しかも、窒素酸化物の活性種は、基板およびその基板を載置する支持台に蓄積された電荷を中和しパーティクル等の静電吸着および膜中の帯電電荷によるトランジスタ特性の信頼性低下を防止し得る。したがって、デバイスの高集積化に対応した、表面が滑らかで平坦化に優れた薄膜が形成されるとともにデバイス信頼性の向上に寄与する薄膜形成方法を提供し得る。

【0054】また、形成するステップの前に、予め前述のクリーニングステップおよび還元ステップを行うことにより、フッ素化合物のプラズマに基づくエッチングに

より反応容器内部をクリーニングし、残留するフッ素成分およびフッ素結合は窒素化合物のプラズマに基づき反応し、フッ素成分を含んだ反応生成物を形成した形で還元するステップを付加することにより、反応容器に収容された部品の表面は活性化され、成膜中にフッ素成分は含まれない。したがって、形成された窒化膜は成膜の初期から終了まで、Si-Nの結合が強い緻密性の高い膜質を備えることが可能となり、層間絶縁膜あるいはパッシベーション膜として使用した場合にも耐湿性に優れた窒化膜の形成が可能となる。しかも、フッ素成分を含まない窒化膜は密着性に優れており、下地基板がAlあるいはAl合金のような配線に形成されても剥がれ（ピーリング）を生じない。したがって、製品歩留まりの高い窒化膜形成が可能となる。この結果、デバイスの高集積化・高信頼化に対応し得る薄膜形成方法を提供し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による薄膜形成方法の実施例を説明するためのPECVD装置の概略構成を示す模式断面図である。

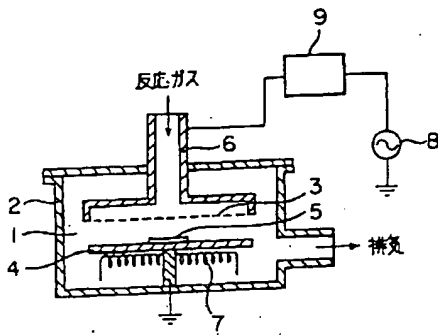
【図2】本発明による好ましい実施例1のプロセスフロー説明図である。

【図3】本発明による好ましい実施例2のプロセスフロー説明図である。

【符号の説明】

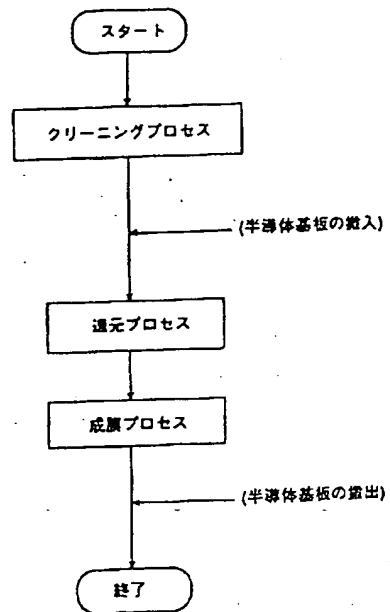
1…反応室、2…反応容器、3、4…対向電極、5…半導体基板、6…配管、7…ヒータ、8…高周波電源、9…インピーダンスマッチング回路。

【図1】



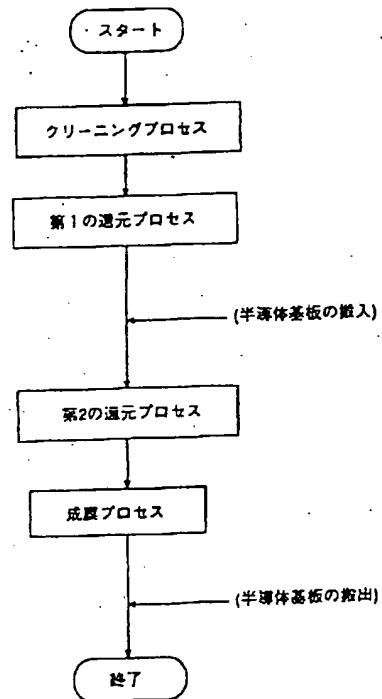
【図2】

実施例1のプロセスフローチャート



【図3】

実施例2のプロセスフローチャート



フロントページの続き

(72)発明者 浦田 一男
千葉県成田市新泉14-3 野毛平工業団地内
アブライド マテリアルズ ジャパン
株式会社内

(72)発明者 岩崎 直之
千葉県成田市新泉14-3 野毛平工業団地内
アブライド マテリアルズ ジャパン
株式会社内